



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|---|-----------|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/13, 7/06 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 97/18795 (43) Date de publication internationale: 29 mai 1997 (29.05.97) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01754 (22) Date de dépôt international: 7 novembre 1996 (07.11.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/13940 23 novembre 1995 (23.11.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): AUDOUSSET, Marie-Pascale [FR/FR]; 1, allée Louis-Jouvet, F-92600 Asnières (FR). MONDET, Jean [FR/FR]; 90, rue Roger-Lemaire, F-93600 Aulnay-sous-Bois (FR). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR). | | (81) Etats désignés: BR, CA, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> |
| (54) Title: USE OF A COMPOSITION CONTAINING A FILM-FORMING POLYMER DISPERSION AND A NON-MELANIC PIGMENT FOR TEMPORARILY DYEING HUMAN OR ANIMAL HAIR (54) Titre: UTILISATION POUR LA COLORATION TEMPORAIRE DES CHEVEUX OU POILS D'ANIMAUX D'UNE COMPOSITION A BASE D'UNE DISPERSION DE POLYMERE FILMOGENE ET D'UN PIGMENT NON-MELANIQUE (57) Abstract <p>The use of a composition containing at least (a) an aqueous dispersion of film-forming polymeric particles comprising at least one acid function in a free or at least partially neutralised form, and (b) at least one pigment dispersed in the continuous phase of said dispersion, where said pigment is not produced by the oxidative polymerisation of an indole compound, for temporarily dyeing human or animal hair, is disclosed.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention a pour objet l'utilisation pour la coloration temporaire des cheveux ou des poils d'animaux d'une composition comprenant au moins: (a) une dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène comportant au moins une fonction acide, sous forme libre ou au moins partiellement neutralisée; (b) au moins un pigment dispersé dans la phase continue de ladite dispersion; ledit pigment ne résultant pas de la polymérisation oxydante d'un composé indolique.</p> | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|-----------------------|
| AT | Arménie | GB | Royaume-Uni | MW | Malawi |
| AT | Autriche | GE | Géorgie | MX | Mexique |
| AU | Australie | GN | Guinée | NE | Niger |
| BB | Barbade | GR | Grèce | NL | Pays-Bas |
| BE | Belgique | HU | Hongrie | NO | Norvège |
| BF | Burkina Faso | IE | Irlande | NZ | Nouvelle-Zélande |
| BG | Bulgarie | IT | Italie | PL | Pologne |
| BJ | Bénin | JP | Japon | PT | Portugal |
| BR | Brsil | KE | Kenya | RO | Roumanie |
| BY | Bélarus | KG | Kirghizistan | RU | Fédération de Russie |
| CA | Canada | KP | République populaire démocratique de Corée | SD | Soudan |
| CF | République centrafricaine | KR | République de Corée | SE | Suède |
| CG | Congo | KZ | Kazakhstan | SG | Singapour |
| CH | Suisse | LI | Liechtenstein | SI | Slovénie |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SK | Slovaquie |
| CN | Cameroon | LR | Libéria | SN | Sénégal |
| CS | Tchécoslovaquie | LT | Lituanie | SZ | Swaziland |
| CZ | République tchèque | LU | Luxembourg | TD | Tchad |
| DE | Allemagne | LV | Lettonie | TG | Togo |
| DK | Danemark | MC | Monaco | TJ | Tadjikistan |
| EE | Estonie | MD | République de Moldova | TT | Trinité-et-Tobago |
| ES | Espagne | MG | Madagascar | UA | Ukraine |
| FI | Finlande | ML | Mali | UG | Ouganda |
| FR | France | MN | Mongolie | US | Etats-Unis d'Amérique |
| GA | Gabon | MR | Mauritanie | UZ | Ouzbékistan |
| | | | | VN | Viet Nam |

UTILISATION POUR LA COLORATION TEMPORAIRE DES CHEVEUX OU POILS
D'ANIMAUX D'UNE COMPOSITION A BASE D'UNE DISPERSION DE POLYMERE
FILMOGENE ET D'UN PIGMENT NON-MELANIQUE

5 La présente invention concerne l'utilisation pour la coloration temporaire des cheveux ou des poils d'animaux d'une composition comprenant au moins une dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène comportant au moins une fonction acide, dans laquelle est dispersée au moins un pigment non-mélanique.

10 On connaît essentiellement trois types de procédé de coloration des cheveux :

a) la coloration dite permanente qui a pour fonction d'apporter une modification sensible de la couleur naturelle et qui met en oeuvre des colorants d'oxydation qui pénètrent dans la fibre du cheveu et forme le colorant par un processus de
15 condensation oxydative ;

b) la coloration semi-permanente ou directe, qui ne met pas en oeuvre le processus de condensation, oxydative et résiste à 4 ou 5 shampooings ;

20 c) la coloration temporaire ou fugace qui donne lieu à une modification légère de la couleur naturelle de la chevelure qui tient d'un shampooing à l'autre et qui sert à embellir ou corriger une nuance déjà obtenue.

L'invention se propose de mettre en oeuvre un procédé de coloration du dernier type
25 conduisant à une coloration éliminable au premier shampooing. On peut également l'assimiler à un procédé "de maquillage.

On entendra par cheveux, les systèmes pileux constitués par la chevelure humaine, les poils de moustache ou de barbe.

30

Pour modifier et embellir de manière temporaire des cheveux, on a déjà proposé une teinture avec des colorant directs, mais cette teinture peut être hétérogène sur les parties des cheveux qui ont été abîmées par les différentes dégradations dues aux traitements tels que par exemple les permanentes, la chaleur, les agents
35 atmosphériques (soleil, intempéries). Par ailleurs, ces colorants ne permettent pas d'obtenir une nuance grise naturelle et esthétique sauf en utilisant un mélange avec

d'autres colorants, lesquels présentent cependant l'inconvénient d'avoir souvent des résistances différentes à la lumière et aux shampooings, ce qui peut donner lieu à des colorations finales non-satisfaisantes.

- 5 On a également proposé d'utiliser des polymères colorés formés par greffage d'un ou plusieurs colorants de nature azoïque, triphényl-méthanique, azinique, indoaminique ou anthraquinonique sur une chaîne polymère. Ces polymères colorés ne sont pas totalement satisfaisants notamment au niveau de l'homogénéité de la coloration obtenue, de sa résistance, sans compter les problèmes liés à leur fabrication et
10 notamment à leur reproductibilité.

On a également proposé dans la demande WO 93/02655 un procédé de teinture temporaire des fibres kératiniques mettant en oeuvre des pigments résultant de la polymérisation oxydante de dérivés indoliques tels que le 5,6-dihydroxyindole.
15

Ces pigments mélaniques peuvent être associés à un latex filmogène en vue d'obtenir une meilleure résistance au brossage et une brillance supérieure.

- 20 Ce procédé de teinture conduit à des colorations dont les résultats ne sont pas totalement satisfaisants. La gamme des nuances obtenues est très limitée. Les propriétés relatives à la puissance tinctoriale et à la rémanence (résistance à l'eau) sont insuffisantes.

- 25 La demanderesse a découvert de façon surprenante un procédé de coloration dite temporaire, éliminable au premier shampooing, mettant en oeuvre une composition comprenant une dispersion aqueuse de particules d'un polymère filmogène comportant au moins une fonction acide et un pigment dispersé dans ladite dispersion ne résultant pas de la polymérisation oxydante d'un composé indolique. Un tel procédé permet d'améliorer de façon substantielle les propriétés de rémanence et de
30 puissance tinctoriale. La gamme des colorations obtenues par le procédé de l'invention est sensiblement plus large que celle proposée par le procédé mettant en oeuvre des pigments mélaniques. De plus, les colorations obtenues par le procédé de teinture de l'invention présentent une grande résistance au frottement sur cheveux secs ou humides avec les doigts ou les mains de l'utilisateur ou un tissu.
35

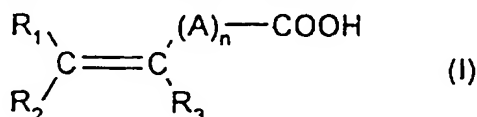
La présente invention a donc pour objet l'utilisation pour la coloration temporaire des cheveux ou des poils d'animaux d'une composition comprenant au moins :

- (a) une dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène comportant au moins une fonction acide, sous forme libre ou au moins partiellement neutralisée et
- (b) au moins un pigment dispersé dans la phase continue de ladite dispersion ; ledit pigment ne résultant pas de la polymérisation oxydante d'un composé indolique.

Les polymères filmogènes comportant au moins une fonction acide, libre ou au moins partiellement neutralisée comportent au moins une fonction acide de type carboxylique, sulfonique, phosphorique, phosphonique.

Leur poids moléculaire moyen mesuré de préférence par chromatographie d'exclusion stérique varie, préférentiellement de 500 à 5.000.000.

Le groupe acide carboxylique peut être apporté par au moins un monomère mono ou diacide carboxylique, à insaturation éthylénique tel que ceux répondant à la formule :



- dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10 ; A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène ou soufre ou bien encore un noyau aromatique tel que phényle ou benzyle ; R₁ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle ; R₂ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle ; R₃ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH₂-COOH, phényle ou benzyle.

Les polymères conformes à l'invention filmogènes comportant des groupements acides carboxyliques sont choisis de préférence dans le groupe constitué par :

- A) les copolymères d'acide (méth)acrylique et d'au moins un monomère ester d'acide (méth)acrylique linéaire, ramifié ou cyclique (cycloaliphatique ou aromatique) et/ou

4

d'au moins un monomère amide d'acide (méth)acrylique mono ou di-substitué, linéaire, ramifié ou cyclique (cycloaliphatique ou aromatique).

On peut citer à titre d'exemple :

5

- les terpolymères acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutylacrylamide tel que le produit vendu sous le nom ULTRAHOLD 8 et celui vendu sous le nom ULTRAHOLD STRONG par la Société BASF ;
- 10 - les copolymères acide (méth)acrylique/(meth)acrylate de tertio-butyle et/ou (méth)acrylate d'isobutyle/(méth)acrylate d'alkyle en C_1-C_4 tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate de tertibutyle/acrylate d'éthyle vendu par la société BASF sous le nom LUVIMER 100P ;
- 15 - les terpolymères et tétrapolymères acide (meth)acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle tels que le copolymère acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acide méthacrylique tel que le produit vendu sous le nom AMERHOLD DR-25 par la Société AMERCHOL ;
- 20 - les tétrapolymères méthacrylate de méthyle/acrylate de butyle ou d'éthyle/acrylate ou méthacrylate d'hydroxyéthyle ou de 2-hydroxypropyle/acide (meth)acrylique tel que le tetrapolymère méthacrylate de méthyle/acrylate de butyle/méthacrylate d'hydroxy-éthyle/acide méthacrylique vendu par la société ROHM et HAAS sous le nom ACUDYNE 255.
- 25 - les copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C_1-C_4 et les terpolymères de vinyl pyrrolidone, d'acide acrylique et de méthacrylate d'alkyle en C_{1-20} par exemple de lauryle tel que celui vendu par la société ISP sous la dénomination d'ACRYLIDONE M et le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination de LUVIMER MAEX par la société BASF.
- 30 - les copolymères amphotères tels que les copolymères N-octylacrylamide/méthacrylate de méthyle/méthacrylate d'hydroxypropyle/acide acrylique/méthacrylate de tertio-butylaminoéthyle notamment celui vendu sous le nom AMPHOMER par la société NATIONAL STARCH ou le copolymère LOVOCRYL L47 vendu par la même société.
- 35 - les copolymères d'acide (meth)acrylique et d'esters ou d'amides d'acide (meth)acrylique comportant en plus des esters vinyliques, linéaires, ramifiés ou cycliques (cycloaliphatiques, aromatiques, substitués ou non) tels que l'acétate de vinyle ; le propionate de vinyle ; les esters vinyliques d'acide ramifiés comme le

5

versatate de vinyle ; les esters vinyliques d'acide benzoïque substitué ou non : ces copolymères peuvent comporter également en plus des groupements résultant de la copolymérisation avec le styrène, l' α -méthylstyrène ou d'un styrène substitué ;

- 5 B) Les copolymères d'acide (meth)acrylique et d'au moins un monomère oléfinique choisi par les esters vinyliques tels que ceux cités ci-dessus et ne contenant pas de monomère ester ou d'acrylamide d'acide (meth)acrylique. Ces copolymères peuvent contenir en plus des groupements oléfiniques résultant de la copolymérisation avec le styrène, l' α -méthylstyrène, un styrène substitué et
10 éventuellement des monomères mono-éthyléniques tels que l'éthylène.

C) Les copolymères de monoacide vinylique tels que l'acide crotonique et l'acide vinylbenzoïque et/ou de monoacide allylique tels que l'acide allyloxyacétique ;

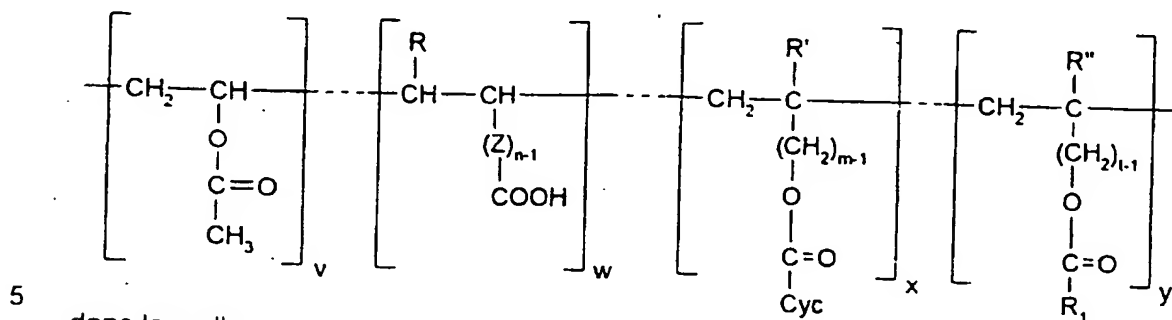
15 A titre d'exemple, on peut citer :

- les copolymères d'acide crotonique comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que les esters allyliques ou méthallyliques, les éthers vinyliques ou les esters vinyliques
20 d'un acide carboxylique saturé linéaire ou ramifié à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone, ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés ou encore un ester vinylique, allylique ou méthallylique d'un acide carboxylique α - ou β -cyclique. Ces copolymères peuvent contenir en plus des groupements oléfiniques résultant de la copolymérisation avec
25 le styrène, l' α -méthylstyrène, un styrène substitué et éventuellement des monomères mono-éthyléniques tels que l'éthylène.

On peut citer plus particulièrement :

- 30 - les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthyléneglycol tels que celui vendu par la société HOECHST sous la dénomination de "ARISTOFLEX A"
- les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique tels que celui vendu par la société BASF sous la dénomination de "LUVISET CA 66",
- les terpolymères acétate de vinyle/acide crotonique/néodécanoate de vinyle tels que
35 celui vendu par la société NATIONAL STARCH sous la dénomination de "RESINE 28-29-30",

On peut également utiliser selon l'invention d'autres types de polymères filmogènes à fonctions acides carboxyliques tels que ceux décrits dans le brevet français n° 78 30596 (2.439.798) ayant la formule générale suivante :

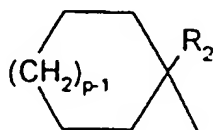


- R, R', R'', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
- 10 - m, n et t sont 1 ou 2,
- R₁ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 2 à 21 atomes de carbone,
- Z représente un radical divalent pris dans le groupe constitué par : -CH₂-, -CH₂-O-CH₂- et -CH₂-O-(CH₂)₂-,
- 15 - Cyc représente un radical choisi parmi :

(i) un radical de formule :



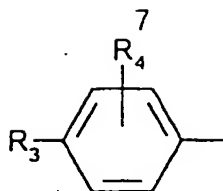
(ii) un radical de formule :



dans laquelle :

- R₂ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
- 20 et p est 1 ou 2,

(iii) un radical de formule :

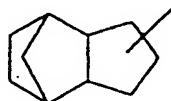


dans laquelle :

R_3 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, tert-butyle, éthoxy, butoxy ou dodécyloxy et R_4 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle de 1 à

5 4 atomes de carbone ou un radical alkoxy de 1 à 4 atomes de carbone,

et (iv) un radical de formule:



v représente de 10 à 91 % et de préférence de 36 à 84 % en poids,

w représente de 3 à 20 % et de préférence de 6 à 12 % en poids,

x représente de 4 à 60 % et de préférence de 6 à 40 % en poids,

et y représente de 0 à 40 % et de préférence de 4 à 30 % en poids,

10 v + w + x + y étant égal à 100 %.

Parmi ces polymères, on citera de préférence le terpolymère acétate de vinyle, tert.butylbenzoate de vinyle, acide crotonique de composition pondérale 65 %, 25 %, 10 %.

15

D) Les polymères dérivés d'acide ou d'anhydrides maléique, fumarique, citraconique, itaconique avec des monomères choisis dans le groupe constitué par des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide (meth)acrylique et ses esters ; ces polymères peuvent être monoestérifiés ou monoamidifiés. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets US2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet GB 839.805 et notamment ceux vendus sous les dénominations "GANTREZ AN ou ES" par la société ISP.

20

25 Des polymères entrant également dans cette classe sont les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide, méthacrylamide, une α -oléfine, des esters acryliques ou méthacryliques, des acides acrylique ou méthacrylique ou la vinylpyrrolidone dans leur chaîne, les fonctions anhydrides sont

monoestérifiées ou monoamidifiées. Ces polymères sont par exemple décrits dans les brevets français 2.350.384 et 2.357.241 de la demanderesse.

Parmi ces polymères, on citera plus particulièrement le copolymère alterné méthylvinyléther/anhydride maléique (50/50 monoestérifiée par le butanol et vendu pas la société ISP sous la dénomination de GANTREZ ES 425.

Les polymères filmogènes conformes à l'invention portant des groupes acides sulfoniques et/ou sulfonates peuvent être choisis parmi ceux provenant de l'acide vinylsulfonique, de l'acide styrènesulfonique, du méthacrylate de 2-sulfoéthyle de l'acide acrylamido 2-méthylpropane sulfonique.

Ces copolymères peuvent être obtenus par polymérisation d'au moins un groupe acide sulfonique ou un groupe sulfonate et d'au moins un monomère choisi dans le groupe constitué par :

- (i) les esters vinyliques, linéaires, ramifiés ou cycliques ;
- (ii) les esters d'acide (meth)acrylique linéaires ramifiés ou cycliques ;
- (iii) les amides mono ou di-substitués d'acide (meth)acrylique linéaires, ramifiés ou cycliques,
- (iv) le styrène, le α -méthylstyrène ou le styrène substitué.

Selon l'invention, les polymères particulièrement préférés sont choisis parmi les copolymères d'acide acrylique tels que le terpolymère acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutyl acrylamide vendu sous la dénomination "ULTRAHOLD STRONG" par la société BASF, les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que les terpolymères acétate de vinyle/ tertio-butyl benzoate de vinyle/ acide crotonique et les terpolymères acide crotonique/ acétate de vinyle/ néododécanoate de vinyle vendus sous la dénomination "RESINE 28-29-30" par la société NATIONAL STARCH, les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phényl-vinyliques, l'acide acrylique et ses esters tels que le copolymère méthylvinyléther/ anhydride maléique mono estérifié vendu sous la dénomination "GANTREZ ES 425" par la société ISP, les copolymères d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthyle vendus sous la dénomination "EUDRAGIT L" par la société

ROHM PHARMA, le copolymère d'acide méthacrylique et d'acrylate d'éthyle vendu sous la dénomination "LUVIMER MAEX" par la société BASF, le terpolymère de vinylpyrrolidone/ acide acrylique/ méthacrylate de lauryle vendu sous la dénomination "ACRYLIDONE LM" par la société ISP et le copolymère acétate de vinyle/acide crotonique vendu sous la dénomination "LUISET CA 66" par la société BASF et le terpolymère acétate de vinyle/ acide crotonique/polyéthylèneglycol sous la dénomination "ARISTOFLEX A" par la société BASF ainsi que le terpolymère acétate de vinyle, tert.butylbenzoate de vinyle, acide crotonique de composition pondérale 65 %, 25 %, 10 %.

10

Les dispersions aqueuses des polymères cités peuvent être des latex ou des pseudolatex. Si elles se présentent sous forme de latex, de préférence neutralisés au moins partiellement, elles résultent directement de la synthèse du polymère par une technique bien connue de polymérisation en émulsion. Le taux de neutralisation est tel que le polymère reste sous forme de latex et ne se solubilise pas dans l'eau.

15

Elles peuvent également se présenter sous forme pseudo-latex. Dans ce cas, le polymère est déjà réalisé et on le met ensuite en dispersion dans l'eau. La dispersion dans l'eau est autostabilisée par neutralisation au moins partielle des groupes acides portés par le polymère.

20

Le taux de neutralisation des polymères filmogènes à fonctions acides doit donc être parfaitement déterminé de telle sorte qu'ils restent insolubles dans l'eau tout en étant solubles dans le ou les solvants organiques pouvant être présents.

25

Il va de soi que le taux limite supérieur de neutralisation qu'il conviendra de ne pas excéder pour que le polymère reste insoluble dans l'eau sera fonction de la nature de chaque polymère filmogène à fonctions acides. De façon générale ce taux de neutralisation est généralement compris entre 30 et 80 % et de préférence entre 40 et 70 % si le polymère a moins de 2 meq/g de fonctions acides et entre 10 et 50 % de préférence entre 10 et 40 % si le polymère a plus de 2 meq/g de fonctions acides.

30

Selon l'invention la neutralisation des fonctions acides est réalisée à l'aide d'un agent mono-basique non volatil choisi par exemple parmi une base minérale telle que la soude ou la potasse ou parmi un aminoalcool pris dans le groupe constitué par l'amino-2 méthyl-2 propanol-1 (AMP), la triéthanolamine, la triisopropanolamine

35

(TIPA), la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la tri[(hydroxy-2) propyl-1]amine, l'amino-2 méthyl-2 propanediol-1,3 (AMPD) et l'amino-2 hydroxyméthyl-2 propanediol-1,3.

- 5 Le pseudo-latex des compositions cosmétiques selon l'invention est obtenu selon les méthodes connues de préparation des pseudo-latex sous réserve toutefois de certaines particularités qui seront mentionnées ci-après.

10 Le procédé général de préparation des pseudo-latex consiste à dissoudre un polymère insoluble dans l'eau dans un solvant organique, soluble ou partiellement soluble dans l'eau, à disperser sous agitation la solution ainsi obtenue dans de l'eau et à procéder ensuite à l'élimination du solvant organique par évaporation sous vide ce qui conduit à une suspension constituée de particules du polymère dont la taille est généralement inférieure au μm .

15 Selon ce procédé général, l'emploi d'un tensio-actif, d'un mélange de tensio-actifs ou d'un polymère colloïde protecteur ou encore d'un mélange tensio-actif/polymère colloïde protecteur est indispensable, en vue d'obtenir une bonne stabilisation des particules.

20 Les polymères filmogènes à fonctions acides tels que définis ci-dessus ne peuvent être utilisés tels quels dans la préparation des pseudo-latex mais doivent être neutralisés à un taux de neutralisation inférieur à 100 % en vue d'éviter leur totale solubilisation dans l'eau.

25 Par une neutralisation partielle des polymères, on a constaté qu'il était possible d'obtenir des pseudo-latex particulièrement stables en l'absence de stabilisant hydrophile ou de tensio-actif ou encore de colloïde protecteur.

30 Dans la préparation du pseudo-latex, utilisé dans les compositions selon l'invention, la neutralisation des fonctions acides du polymère filmogène est réalisée in-situ dans la solution du polymère dans le solvant organique par addition de la quantité déterminée du composé mono-basique non volatil. Le solvant organique utilisé doit être un solvant volatil ou un mélange de tels solvants présentant un point d'ébullition inférieur
35 à celui de l'eau et être miscible ou partiellement miscible à l'eau.

Le solvant organique tel que défini ci-dessus est de préférence choisi parmi l'acétone, la méthyléthylcétone, le tétrahydrofurane, l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'isopropanol et l'éthanol.

- 5 Après l'obtention de la solution du polymère partiellement neutralisé dans le solvant organique, on procède alors à la préparation d'une émulsion en versant sous agitation, à la solution organique obtenue, une quantité appropriée d'eau contenant éventuellement un agent anti-mousse dont le rôle sera de faciliter l'évaporation ultérieure de la phase organique.
- 10 Selon une variante du procédé tel que défini ci-dessus la neutralisation des fonctions acides du polymère en solution dans le solvant organique peut être réalisée lors de la formation de l'émulsion en versant une solution aqueuse contenant la quantité requise du composé mono-basique non volatil.
- 15 Lors de la formation de l'émulsion, l'agitation est de préférence réalisée à l'aide d'un disperseur cisailant du type MORITZ ou ULTRA-TURRAX ou RAINERI équipé de pales défloculantes.
- 20 L'émulsion ainsi obtenue est particulièrement stable sans qu'il soit nécessaire d'employer un agent tensio-actif dans la mesure où les groupes acides du polymère se placent à l'interface avec l'eau et protègent les goutelettes de la coalescence par répulsion électrostatique.
- 25 Après formation de l'émulsion à une température comprise entre la température ambiante et 70° C environ, on procède alors à l'évaporation sous pression réduite du solvant organique jusqu'à son élimination totale, l'évaporation étant de préférence réalisée sous léger chauffage.
- 30 On obtient ainsi un pseudo-latex, c'est-à-dire une dispersion aqueuse de particules du polymère filmogène, qui est exempt de tout tensio-actif ou autre stabilisant hydrophile tout en étant très stable ce qui est particulièrement avantageux en cosmétique capillaire.

La taille moyenne des particules du polymère filmogène est de préférence inférieure à 500 nm et plus préférentiellement entre 10 et 350 nm et plus particulièrement inférieure à 250 nm.

- 5 La polydispersité en taille des particules mesurée en diffusion quasi élastique de lumière est généralement comprise entre 0,1 et 0,40 et de préférence inférieure à 0,35.

- 10 Les polymères filmogènes à groupements acides conformes à l'invention sont présents dans les compositions dans des concentrations allant préférentiellement de 5 à 40 % en poids en matière active et plus particulièrement de 8 à 25 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 15 Les pigments conformes à l'invention sont choisis parmi tous les pigments organiques ou minéraux qui ne résultent pas de la polymérisation oxydante de composés indoliques, cosmétiquement ou dermatologiquement acceptables.

Ils peuvent se présenter sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire.

- 20 Parmi les pigments minéraux, on peut citer à titre d'exemple le dioxyde de titane (rutil ou anastase) éventuellement traité en surface et codifié dans le Color Index sous la référence CI77891 ; les oxydes de fer noir, jaune rouge et brun, codifiés sous les références CI77499, 77492, 77491 ; le violet de manganèse (CI77742) ; le bleu outremer (CI77007) ; l'oxyde de chrome hydraté (CI77289) ; le bleu ferrique
25 (CI77510).

- Parmi les pigments organiques, on peut citer à titre d'exemple, le pigment YELLOW 3
vendu notamment sous la dénomination commerciale "JAUNE COVANOR W 1603"
par la société WACKHERR (CI 17710), le "D & C RED n° 19" (CI 45170), le "D & C
30 RED n° 9 (CI 15585), le "D & C RED n° 21" (CI 45380), le "D & C ORANGE n° 4" (CI
15510), le "D & C ORANGE n° 5" (CI 45370), le "D & C RED n° 27" (CI45410), le "D &
C REDn° 13 (CI 15630), le "D & C RED n° 7" (CI 15850-1), le "D & C RED n° 6 (CI
15850-2), le "D & C YELLOW n° 5" (CI 19140), le "D & C RED n° 36" (CI 12085), le "D
& C ORANGE n° 10" (CI 45425), le "D & C YELLOW n° 6" (CI 15985), le "D & C RED
35 n° 30" (CI 73360), le "D & C RED n° 3" (CI 45430), le noir de carbone (CI 77266), et
les laques à base de carmin de cochenille (CI 75470).

On peut également utiliser des pigments nacrés qui peuvent être notamment choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert d'oxyde de titane, l'oxyde de bismuth ; les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique de type précipité, ainsi que ceux à base d'oxychlorure de bismuth.

On utilise plus particulièrement les pâtes pigmentaires de pigment organique telles que les produits vendus par la société HOECHST sous le nom :

| | | | |
|----|--------------------|---|------------------------------|
| 10 | JAUNE COSMENYL 10G | : | Pigment YELLOW 3 (CI 11710) |
| | JAUNE COSMENYL G | : | Pigment YELLOW 1 (CI 11680) |
| | ORANGE COSMENYL GR | : | Pigment ORANGE 43 (CI 71105) |
| | ROUGE COSMENYL R° | : | Pigment RED 4 (CI 12085) |
| 15 | CARMIN COSMENYL FB | : | Pigment RED 5 (CI 12490) |
| | VIOLET COSMENYL RL | : | Pigment VIOLET 23 (CI 51319) |
| | BLEU COSMENYL A2R | : | Pigment BLUE 15.1 (CI 74260) |
| | VERT COSMENYL GG | : | Pigment GREEN 7 (CI 74260) |
| | NOIR COSMENYL R | : | Pigment BLACK 7 (CI 77266) |

20

Les pigments sont présents dans des concentrations allant préférentiellement de 0,05 à 10 % en poids et plus particulièrement de 0,1 à 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

25 Le pH des compositions conformes à l'invention varie de préférence de 6 à 8 et préférentiellement de 6 à 7,5.

Pour améliorer, si nécessaire, les propriétés du film formé par la composition à base d'une dispersion aqueuse de polymère filmogène à groupements acides et de pigment insoluble, on ajoute, de préférence au moins un plastifiant à ladite dispersion.

30

Dans le cas d'un latex, on ajoute le ou les plastifiants dans la dispersion de particules de polymère déjà constituée.

Dans le cas d'une dispersion aqueuse sous forme de pseudo-latex, l'ajout du ou des plastifiants peut se faire dans la dispersion une fois le pseudo-latex formé ou pendant la mise en dispersion du polymère.

- 5 Les plastifiants utilisés conformément à la présente invention peuvent être de nature hydrophile ou hydrophobe (ou peu hydrophile) ou des mélanges constitués d'un plastifiant hydrophile et d'un plastifiant hydrophobe.

- 10 Ils sont généralement présents dans les compositions de l'invention dans des concentrations allant de 0,1 à 80 % en poids et de préférence 5 à 40 % en poids par rapport au poids du polymère filmogène à groupements acides.

Parmi les plastifiants hydrophiles, on peut citer les éthers de glycol et en particulier :

- 15 - les Carbitols de la société UNION CARBIDE à savoir le Carbitol ou diéthylène glycol éthyléther, le méthyl Carbitol ou diéthylène glycol méthyléther, le butyl Carbitol ou diéthylène glycol butyléther,
- les Cellosolves de la société UNION CARBIDE à savoir le Cellosolve ou éthylène glycol éthyléther, le butyl Cellosolve ou éthylène glycol butyléther, l'hexyl Cellosolve
20 ou éthylène glycol hexyléther,
- les Dowanols de la société DOW CHEMICAL et en particulier le Dowanol PM ou propylène glycol méthyléther, le Dowanol DPM ou dipropylène glycol méthyléther, le Dowanol TPM ou tripopylène glycol méthyléther ou encore le Dowanol DM, ou diéthylène glycol méthyléther.

25

Comme autres agents plastifiants hydrophiles, on peut également citer :

- l'huile de ricin oxyéthylénée à 40 moles d'oxyde d'éthylène telle que celle vendue sous la dénomination de "MULGOFEN LE 719" ;
- le propylène glycol ;
30 - le butyl glycol ;
- le propylène glycol monopropyl éther vendu par la société UNION CARBIDE sous le nom de "PROPYL PROPASOL" ;
- le propylène glycol monotertiobutyléther vendu par la société ARCO sous le nom de "ACROSOLV PEB" ;
35 - l'éthylène glycol monométhyléther acétate, le propylène glycol monométhylétheracétate vendu (pour ce dernier) par la société DOW sous le nom

15

de "DOWANOL PMA", le dipropylène glycol méthylétheracétate vendu par la société DOW sous le nom de "DOWANOL DPMA".

Comme agents plastifiants très peu hydrophiles ou hydrophobes, on peut citer :

5

. les éthers de propylène glycol tels que :

- le propylène glycol phényléther vendu par la société DOW sous le nom de "DOWANOL PPH" ;
- le dipropylène glycol monobutyl éther vendu par la société DOW sous le nom de
- 10 "DOWANOL DPnB" ;
- le tripropylène glycol monobutyl éther vendu par la société DOW sous le nom de "DOWANOL TPnB" ;
- le tripropylène glycol isobutyl éther vendu par la société DOW sous le nom de "DOWANOL TPiB" ;
- 15 - le propylène glycol monobutyl éther vendu par la société DOW sous le nom de "DOWANOL PnB".

. les éthers esters de propylène glycol et d'éthylène glycol tels que :

- l'éthylène glycol butyl éther acétate ;
- 20 - le propylène glycol n-butyl éther acétate vendu par la société DOW sous le nom de "DOWANOL PnBA".

. les esters de diacides tels que :

- les phtalates et adipates de diéthyle, dibutyle et de diisopropyle ;
- 25 - les tartrates de diéthyle et dibutyle ;
- les succinates de diéthyle et de dibutyle ;
- les sébacates de diéthyle et de dibutyle ;
- les phosphates de diéthyle, de dibutyle et de diéthyl-2 hexyle ;
- l'acétyl citrate de diéthyle ou de dibutyle ;
- 30 - les esters de glycérol tels que le diacétate de glycérol (diacétine) et le triacétate de glycérol (triacétine).

Une forme particulière de composition selon l'invention consiste en une composition contenant un système plastifiant constitué par un mélange d'au moins deux

35 plastifiants de vitesse d'évaporation différente ; (1) l'un, "permanent", étant de haut point d'ébullition (de préférence supérieur à 200 °C), (2) l'autre, "temporaire", étant

plus volatil que (1) et devant s'évaporer après l'eau. Le premier agent plastifiant (1) permet d'assurer la plastification permanente du polymère tandis que le deuxième agent plastifiant (2) permet d'aider la coalescence des particules et d'accélérer la filmification (agent de coalescence).

5

La proportion de plastifiant (1) "permanent" dépend de la matière du polymère utilisé en particulier de la transition vitreuse du polymère utilisé et de la propre transition vitreuse du plastifiant. La proportion est telle que la transition vitreuse du polymère plastifié par le plastifiant permanent est comprise entre 10 °C et 40 °C et de préférence entre 15 °C et 30 °C, ce qui correspond la plupart du temps, en fonction du polymère choisi à une quantité allant de 2 g/100 g de polymère à 30 g/100 g de polymère.

10

La proportion de plastifiant "temporaire" (2) appelé agent de coalescence qui n'est là parfois que pour favoriser la filmification du latex ou du pseudolatex peut varier de 2 g/100 g de polymère à 15 g/100 g de polymère.

15

Les compositions utilisées pour la coloration temporaire des cheveux ou des poils d'animaux peuvent se présenter sous des formes diverses telles des liquides plus ou moins épaissis, des crèmes, des gels.

20

Les compositions selon l'invention destinées à être utilisées pour la coloration temporaire peuvent contenir en outre divers adjuvants habituellement utilisés dans les compositions capillaires. Parmi ces adjuvants, on peut citer les silicones insolubles ou solubles, volatiles ou non, sous forme d'huiles, de gommes, de résines ou de poudres, des polymères non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères ; des protéines quaternisées ou non ; des filtres solaires ; des agents tensioactifs ; des agents antimousse ; des hydratants ; des humectants ; des émoullients ; des huiles végétales ou synthétiques ; des agents conservateurs, des agents séquestrants ; des agents antioxydants ; des parfums ; des agents alcalinisants ou acidifiants, des agents de mise en suspension des pigments ; des agents épaississants.

25

30

Un autre objet de l'invention est un procédé de coloration temporaire des cheveux ou des poils d'animaux caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux ou les poils d'animal une composition telle que définie précédemment dans une quantité efficace.

35

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans présenter un caractère limitatif.

5

EXEMPLES

Exemple 1 :

- Pigment organique vendu sous
10 le nom CARMIN COSMENYL (CI 12790)
par la société HOECHST 2,5 g
- Pseudolatex de copolymère acétate de vinyle/acide crotonique/
t-butyl-4-benzoate de vinyle (65/10/25) préparé selon le procédé
décrit dans la demande FR 2 697 160 15 g MA
- 15 - Adipate de di-isopropyle (plastifiant) 3,75 g
- 2-amino 2-méthyl 1-propanol (agent de neutralisation du polymère) 0,495 g
- Eau q.s.p. 100 g

20 La composition colorante est appliquée sur cheveux secs, à raison de 4 g pour 3 g de
cheveux. On laisse sécher à température ambiante.

On obtient une coloration de couleur rouge. Le toucher est doux et non-collant. On
observe aucun dégorgement à sec ou cheveux humides.

25 Exemple 2 :

- Pigment organique vendu sous le nom BLEU COSMENYL (CI74260)
par la société HOECHST 3,0 g
- Pseudolatex de copolymère acétate de vinyle/acide crotonique/
t-butyl-4-benzoate de vinyle (65/10/25) préparé selon le procédé
30 décrit dans la demande FR 2 697 160 15 g MA
- Adipate de di-isopropyle (plastifiant) 3,75 g
- 2-amino 2-méthyl 1-propanol (agent de neutralisation du polymère) 0,495 g
- Eau q.s.p. 100 g

18

La composition est appliquée dans les mêmes conditions que l'exemple 1.

On obtient une colation de couleur bleue. Le toucher est non collant et le dégorgement à sec ou sur cheveux mouillés est inexistant.

5

Exemple 3 :

| | |
|--|----------|
| - Pâte pigmentaire noire vendue sous le nom COPIDIS (CI 77266) par la société HOECHST | 1,2 g MA |
| 10 - Pseudolatex de copolymère acétate de vinyle/acide crotonique/ t-butyl-4-benzoate de vinyle(65/10/25) préparé selon le procédé décrit dans la demande FR 2 697 160 | 10 g MA |
| - Adipate de di-isopropyle (plastifiant) | 1 g |
| - 2-amino 2-méthyl 1-propanol (agent de neutralisation du polymère) | 0,62 g |
| - Butylglycol | 1 g |
| 15 - Eau q.s.p. | 100 g |

La composition colorante est appliquée sur cheveux secs, à raison de 3 g pour 1,5 g de cheveux. On laisse sécher à température ambiante. On obtient une coloration de couleur noire.

20

EXEMPLE COMPARATIF A (contre type de l'exemple 2) :

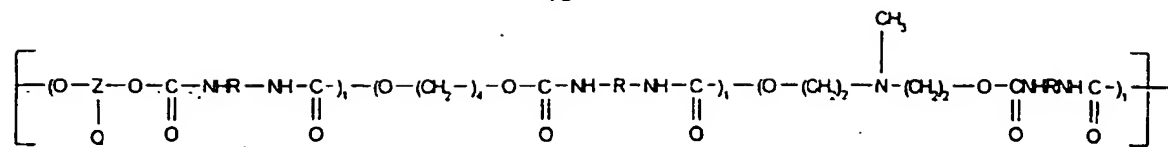
| | |
|---|---------|
| - BLEU COSMENYL A2R (pigment) | 3 g |
| - Polymère cationique sous forme de pseudo-latex tel que défini ci-dessous | 15 g MA |
| 25 - Eau q.s.p. | 100 g |

La composition est appliquée dans les mêmes conditions de l'exemple 1. On observe un toucher collant et un dégorgement important à sec et sur cheveux humides contrairement à l'exemple 2.

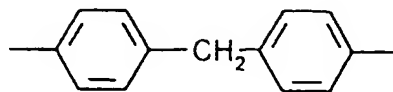
30

Le polymère cationique sous forme de pseudo-latex a pour structure théorique :

19



où R désigne :



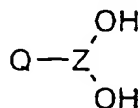
où Z est un radical trivalent

Q est un segment polysiloxane.

5

Le polycondensat correspond à la réaction entre :

- 1 mole de X 22176 DX vendu par SHIN ETSU (oligomère polysiloxane de poids moléculaire 4.000 et d'indice OH 26,4) et de formule :



10

- 1 mole de 1,4-butane diol (agent coupleur) ;
- 2 moles de 4,4'-diphénylméthane diisocyanate (ci-après dénommé MDI).

15

Dans un réacteur cylindrique, pourvu d'une agitation centrale du type ancre, d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'une arrivée de vide et d'une arrivée de barbotage d'azote et surmonté d'une ampoule à introduction, on introduit, sous courant d'azote, une solution de 100 g d'oligomère X 22176 DX dans 120 g de tétrahydrofurane (nommé par la suite THF). On fait plusieurs dégazages vide/azote pour purger l'air à l'intérieur du réacteur. On agit à environ 250 tours/minutes. On introduit alors rapidement et sous courant d'azote, 17,9 g de MDI solide dans le milieu sous agitation à température ambiante.

20

On dissous totalement sous agitation et on chauffe à 65 °C (ébullition du solvant) pendant 3 heures.

25

On introduit alors dans le milieu à 65 °C sous agitation une solution de mélange de coupleurs constituée par :

- . 2,145 g de 1,4 butanediol
- . 2,84 g de N-méthyl-diéthanolamine (MEA)
- . 200 g de THF

On laisse réagir une heure à 65 °C.

On ajoute alors rapidement (par l'ampoule à introduction) une solution de 4,82 g de
5 1,4-butanediol dans 50 g de THF. On laisse réagir sous agitation une heure à 65 °C.

On ajoute alors 0,05 g de catalyseur (liquide) dibutylaurate d'étain pur et on laisse réagir à 65 °C pendant huit heures. A ce stade, la réaction de couplage est terminée.

10 On ramène le milieu à température ambiante. La solution de synthèse est purifiée par précipitation dans un mélange éthanol/eau (70/30 en poids). On récupère le précipité et on sèche.

On introduit dans un bécher 455 g de la solution de synthèse précédente à 27 % en
15 polymère (soit 123 g du polymère). On agite vivement cette solution à l'ULTRA TURRAX. On introduit petit à petit, dans le milieu sous agitation, une solution constituée par :

11,6 g d'HCl 2M
20 50 ml d'eau permutée (pour neutraliser le polymère à 100 % d'après son taux d'amine)

On ajoute ensuite, toujours sous vive agitation 500 g d'eau permutée.

25 On concentre alors l'émulsion obtenue à l'évaporateur rotatif pour éliminer totalement le solvant organique de synthèse (THF) et pour concentrer en eau.

On obtient ainsi un pseudo-latex d'extrait sec final 27 % et présentant les
caractéristiques suivantes :
30 - taille moyenne des particules : 100 nm,
- polydispersité en taille : 0,14

EXEMPLE COMPARATIF B (contre type de l'exemple 3) :

- Pigment mélanique résultant de l'oxydation 1,2 g
35 du 5,6-dihydroxyindole par l'eau oxygénée en milieu ammoniacal

21

- Pseudolatex de copolymère acétate de vinyle/acide crotonique/
t-butyl-4-benzoate de vinyle (65/10/25) préparé selon le procédé
décrit dans la demande FR 2 697 160 10 g MA
- Adipate de di-isopropyle (plastifiant) 1 g
- 5 - 2-amino 2-méthyl 1-propanol (agent de neutralisation du polymère) 0,62 g
- Butylglycol 1 g
- Eau q.s.p. 100 g

1 - TESTS COMPARATIFS SUR LA PUISSANCE TINCTORIALE

10

On compare la montée de colorant obtenue sur cheveux naturels ou permanentés avec cette formulation A à celle obtenue avec l'exemple 3 selon l'invention. Les compositions A et 3 sont appliquées dans les mêmes conditions, sur des cheveux naturels blancs à 90 % et sur des cheveux permanentés blancs à 90 % à raison de 3 g pour 1,5 g de cheveux. On laisse ensuite sécher à température ambiante.

15

On mesure selon la notation de MUNSSELL, à l'aide des paramètres H, V, C, la nuance des cheveux avant la teinture et la nuance des cheveux teints par chacune des formulations testées. On détermine la montée de colorant obtenue par la variation de coloration ΔE_1 calculée selon la formule de NICKERSON suivante :

20

$$\Delta E_1 = 0,4C_0 \Delta H + 6\Delta V + 3\Delta C$$

Plus la valeur de ΔE_1 est élevée, plus la montée de colorant obtenue est importante.

25

Les résultats des tests de montée de colorant sont indiqués dans le tableau 1 suivant.

22
Tableau 1

| CHEVEUX TESTES | NUANCE MESUREE SELON LA NOTATION MUNSELL | ΔE_1 |
|---|--|--------------|
| blancs naturels non-teints | 4,4Y 5,9/1,7 | - |
| blancs permanentés non-teints | 4,0Y 5,5/1,4 | - |
| blancs permanentés teints par la formulation B | 3,5Y 4,3/1,0 | 12,3 |
| blancs permanentés teints par la formulation B | 2,2Y 3,8/0,9 | 12,7 |
| blancs naturels teints par la formulation 3 de l'invention | 5,0Y 3,4/0,4 | 19,3 |
| blancs permanentés teints par la formulation 3 de l'invention | 3,6Y 3,0/0,4 | 18,2 |

On constate que la formulation de l'exemple 3 contenant un pigment non-mélanique conduit à des colorations plus puissantes que celles obtenues avec la formulation B contre-type contenant un pigment mélanique.

2 - TESTS COMPARATIFS SUR LA REMANENCE A L'EAU

On étudie la variation relative de la dégradation de la coloration observée après immersion dans l'eau sur des cheveux naturels ou permanentés teints avec la formulation B ou avec l'exemple 3 selon l'invention.

La compositions B et la formulation de l'exemple 3 sont appliquées dans les mêmes conditions, sur des cheveux naturels blancs à 90 % et sur des cheveux permanentés blancs à 90 % à raison de 3 g pour 1,5 g de cheveux. On laisse sécher à température ambiante.

On mesure selon la notation de MUNSELL, à l'aide des paramètres H, V, C, la nuance des cheveux avant la teinture et la nuance des cheveux teints par chacune des formulations testées. On détermine la montée de colorant ΔE_1 . Les valeurs de ΔE_1 sont indiquées dans le tableau 1 ci-dessus.

23

Puis, on immerge 1,5 g de mèche teinte par chacune des formulations B et 3, dans 100 g d'eau froide pendant 3 minutes puis on laisse sécher à température ambiante.

- On mesure à nouveau selon la notation de MUNSELL, à l'aide des paramètres H, V, C, la nuance des cheveux ainsi traités. On calcule la variation de leur coloration ΔE_2 selon la formule de NICKERSON définie ci-dessus.

- La variation relative de la dégradation de la coloration sur cheveux naturels teints ou sur cheveux permanentés teints est déterminée en pourcentages par le rapport $\Delta E_2 / \Delta E_1$. Plus cette variation est importante, plus faible est la rémanence à l'eau de la coloration.

Les résultats des tests de rémanence à l'eau sont indiqués dans le tableau 2 suivant.

15

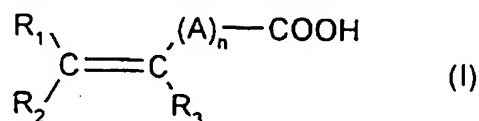
Tableau 2

| CHEVEUX COLORES DEGRADEES PAR IMMERSION DANS L'EAU FROIDE | NUANCE MESUREE SELON LA NOTATION MUNSELL APRES IMMERSION DANS L'EAU FROIDE | % DE DEGRADATION DE LA COULEUR $\Delta E_2 / \Delta E_1$ |
|---|---|---|
| blancs permanentés teints par la formulation B | 3,2Y 4,8/1,1 | 27,8 % |
| blancs permanentés teints par la formulation B | 1,6Y 4,2/1,1 | 7,9 % |
| blancs naturels teints par la formulation 3 de l'invention | 4,9Y 3,6/0,5 | 25,3 % |
| blancs permanentés teints par la formulation 3 de l'invention | 3,0Y 2,8/0,5 | 8,8 % |

On constate que la formulation de l'exemple 3 contenant un pigment non-mélanique présente une meilleure rémanence à l'eau que la formulation B contre-type contenant un pigment mélanique.

24
REVENDICATIONS

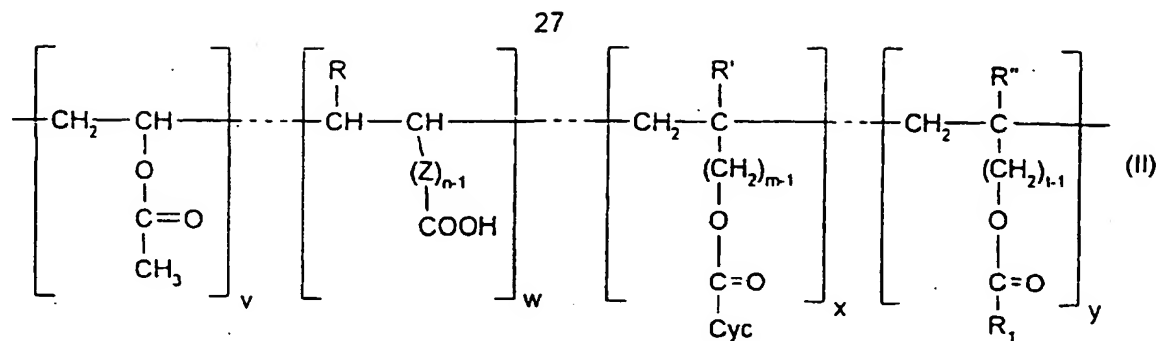
1. Utilisation pour la coloration temporaire des cheveux ou des poils d'animaux d'une composition comprenant au moins :
 - (a) une dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène comportant au moins une fonction acide, sous forme libre ou au moins partiellement neutralisée ;
 - (b) au moins un pigment dispersé dans la phase continue de ladite dispersion ; ledit pigment ne résultant pas de la polymérisation oxydante d'un composé indolique.
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère filmogène comporte une fonction acide sous forme libre ou au moins partiellement neutralisée choisie dans le groupe constitué par l'acide carboxylique, l'acide sulfonique, l'acide phosphorique, l'acide phosphonique ou leurs mélanges.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que le poids moléculaire moyen du polymère filmogène mesuré par chromatographie d'exclusion stérique varie de 500 à 5.000.000.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le polymère filmogène comporte au moins une fonction acide carboxylique apportée par au moins un monomère de formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10 ; A désigne un groupement méthylène, éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome ou bien un noyau aromatique ; R₁ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle ou benzyle ; R₂ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur ou carboxyle ; R₃ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle inférieur, un groupement -CH₂-COOH, phényle ou benzyle.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le polymère filmogène à fonction acide carboxylique est choisi dans le groupe constitué par :
- 5 (A) Les copolymères d'acide (méth)acrylique et d'au moins un ester d'acide (meth)acrylique, linéaire, ramifié ou cyclique et/ou d'au moins un acrylamide d'acide (méth)acrylique mono ou di-substitué, linéaire, ramifié ou cyclique ;
- (B) les copolymères d'acide (méth)acrylique et d'au moins un monomère ester vinylique linéaire, ramifié ou cyclique, pouvant contenir en plus des groupements
- 10 résultant de la copolymérisation avec le styrène, le α -méthylstyrène ou un styrène substitué ;
- (C) les copolymères de monoacide vinylique et/ou de monoacide allylique ;
- (D) les copolymères d'acides ou d'anhydride maléique, fumarique, itaconique ou itaconique avec au moins un monomère choisi dans le groupe constitué par les
- 15 esters vinyliques, les éthers vinyliques, les halogénures vinyliques, les dérivés phénylvinyliques, l'acide (méth)acrylique ou ses esters, les esters (méth) allyliques ; ainsi que les monoesters ou monoamides de ces copolymères ;
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les polymères filmogènes à fonction acide sulfonique ou sulfonate sont
- 20 obtenus par copolymérisation d'au moins un groupe acide sulfonique ou sulfonate et d'au moins un monomère choisi dans le groupe constitué par :
- (i) les esters vinyliques linéaires, ramifiés ou cycliques ;
- 25 (ii) le styrène, l' α -méthylstyrène ou un styrène substitué.
7. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée par le fait que parmi les polymères du groupe (A), le polymère filmogène est choisi dans le groupe
- 30 constitué par :
- les terpolymères acide acrylique/acrylate d'éthyle/N-tertiobutyl acrylamide
 - les copolymères acide (méth)acrylique/(méth)acrylate de tertio-butyle et/ou (méth) acrylate d'isobutyle/(méth)acrylate d'alkyle en C_1-C_4 ;
 - les terpolymères ou tétrapolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/méth
- 35 acrylate de méthyle ;

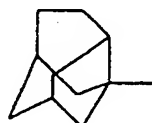
- les tétrapolymères (méth)acrylate de méthyle/acrylate de butyle ou d'éthyle/(méth)acrylate de 2-hydroxy propyle ou d'hydroxyéthyle/acide (méth)acrylique ;
 - les copolymères acrylique/méthacrylate d'alkyle en C_1 - C_4 ;
 - les terpolymères d'acide acrylique/vinyl-pyrrolidone/méthacrylate d'alkyle en C_1 - C_{20} ;
 - les copolymères N-octylacrylamide/ méthacrylate de méthyle/ méthacrylate d'hydroxy propyle/ acide acrylique/ méthacrylate de tertibutylaminoéthyle ;
 - les copolymères d'acide (méth)acrylique et d'esters et/ou d'amides d'acide (méth)acrylique comportant en plus au moins un monomère ester vinylique linéaire, ramifié ou cyclique et éventuellement un groupement résultant de la copolymérisation avec le styrène, le α -méthylstyrène ou un styrène substitué.
8. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le polymère filmogène du groupe (C) est choisi parmi les copolymères d'acide crotonique comportant dans leur chaîne au moins un monomère choisi dans le groupe constitué par : l'acétate de vinyle et le propionate de vinyle et éventuellement au moins un monomère choisi dans le groupe constitué par les esters (méth) allyliques, les éthers vinyliques, les esters vinylique d'un acide carboxylique saturé, linéaire ou ramifié comportant au moins 5 atomes de carbone, les esters vinyliques ou (méth)allyliques d'acide carboxylique α - ou β -cyclique et/ou un groupement résultant de la copolymérisation avec le styrène, le α -méthylstyrène ou un styrène substitué.
9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le polymère filmogène est choisi dans le groupe constitué par :
- les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique/polyéthylèneglycol ;
 - les copolymères acétate de vinyle/acide crotonique ;
 - les terpolymères acétate de vinyle/acide crotonique/néodécanoate de vinyle ;
 - les copolymères de formule :



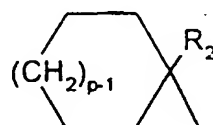
dans laquelle :

- R, R', R'', identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,
- m, n et t sont 1 ou 2,
- R₁ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé ayant de 2 à 21 atomes de carbone,
- Z représente un radical divalent pris dans le groupe constitué par : -CH₂-, -CH₂-O-CH₂- et -CH₂-O-(CH₂)₂-,
- Cyc représente un radical choisi parmi :

(i) un radical de formule :



(ii) un radical de formule :

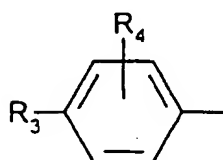


dans laquelle :

R₂ représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle,

et p est 1 ou 2,

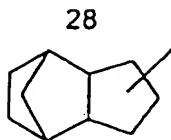
(iii) un radical de formule :



dans laquelle :

R₃ représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, tert-butyle, éthoxy, butoxy ou dodécyloxy et R₄ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical alkoxy de 1 à 4 atomes de carbone,

et (iv) un radical de formule :



v représente de 10 à 91 % et de préférence de 36 à 84 % en poids,

w représente de 3 à 20 % et de préférence de 6 à 12 % en poids,

x représente de 4 à 60 % et de préférence de 6 à 40 % en poids,

et y représente de 0 à 40 % et de préférence de 4 à 30 % en poids,

5 v + w + x + y étant égal à 100 %.

10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le polymère filmogène de formule (II) est un terpolymère acétate de vinyle/tertiobutylbenzoate de vinyle/acide crotonique de composition pondérale (65 % / 25 % / 10 %) en poids par rapport au poids total des monomères).

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que la dispersion de particules de polymère filmogène est sous forme de latex ou de pseudo-latex.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que le taux de neutralisation varie de 30 à 80 % si le polymère filmogène a moins de 2 meq/g de fonction acide et de 10 à 50 % si le polymère filmogène a plus de 2 meq/g de fonction acide.

13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait que la ou les fonctions acides du polymère filmogène sont au moins partiellement neutralisées par une base minérale ou un aminoalcool.

14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait que la taille moyenne des particules de polymère filmogène est inférieure ou égale à 500 nm et de préférence varie de 10 à 350 nm.

15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait que la polydispersité en taille des particules de polymère filmogène mesurée en diffusion quasi élastique de lumière varie de 0,1 à 0,4.

16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée par le fait que le polymère filmogène en dispersion est présent dans des concentrations allant de 5 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 5 17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait que le pigment est minéral ou organique, sous forme de poudre ou de pâte pigmentaire.
- 10 18. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait que le pigment est présent dans des concentrations allant de 0,05 à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.
- 15 19. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait que la dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène contient au moins un agent plastifiant.
- 20 20. Utilisation selon la revendication 15, caractérisée par le fait que l'agent plastifiant est hydrophile ou hydrophobe ou peu hydrophile ou un mélange constitué d'un plastifiant hydrophile et d'un plastifiant hydrophobe ou peu hydrophile.
- 25 21. Utilisation selon la revendication 19 ou 20, caractérisée par le fait que le ou les agents plastifiants sont présents dans des concentrations allant de 0,1 à 80 % en poids et de préférence de 5 à 40 % en poids par rapport au poids du polymère filmogène.
- 30 22. Utilisation selon la revendication 19, caractérisée par le fait que la dispersion aqueuse de particules de polymère filmogène comprend au moins un système plastifiant constitué au moins :
a) d'un plastifiant (1) de point d'ébullition élevé, de préférence supérieur à 200 °C
b) d'un plastifiant (2) plus volatil que (1) susceptible de s'évaporer après l'eau.
- 35 23. Utilisation selon la revendication 22, caractérisée en ce que l'agent plastifiant (1) est présent dans une concentration allant de 2 à 3 g pour 100 g de polymère filmogène et l'agent plastifiant (2) est présent dans une concentration allant de 2 à 15 g pour 100 g de polymère filmogène.

24. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait que la composition se présente sous forme d'un liquide plus ou moins épaissi, de crème ou de gel.
- 5 25. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée par le fait la composition contient en plus au moins un additif choisi dans le groupe constitué par : les silicones insolubles ou solubles, volatiles ou non, sous forme d'huile, de gomme, de résine ou de poudre ; les polymères non-ioniques, anioniques, cationiques ou amphotère ; des protéines quaternisées ou non ; des
10 filtres solaires ; des agents tensio-actifs ; des agents anti-mousse ; des hydratants ; des humectants ; des émollients ; des huiles végétales ou synthétiques ; des conservateurs ; des séquestrants ; des antioxydants ; des parfums ; des alcalinisants ; des acidifiants ; des agents de mise en suspension des pigments ; des épaississants.
- 15 26. Procédé de coloration temporaire des cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur les cheveux une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 25 dans une quantité efficace.
- 20 27. Procédé de coloration temporaire de poils d'animaux caractérisé par le fait que l'on applique sur ladite fourrure une quantité efficace d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: J Application No

PCT/FR 96/01754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 A61K7/13 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | FR,A,2 312 233 (L'ORAAL) 24 December 1976 see page 13 - page 15; claims --- | 1-27 |
| A | FR,A,2 323 435 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 8 April 1977 see the whole document --- | 1-27 |
| A | WO,A,94 13253 (KANEBO,LTD.) 23 June 1994 Abstract --- | 1 |
| A | EP,A,0 379 409 (L'ORAAL) 25 July 1990 see page 17 - page 20; claims --- | 1-27 |
| A | US,A,3 630 654 (NORMAN ALLEN ROSENTHAL) 28 December 1971 see column 8 - column 10; claims --- | 1-27 |
| | -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"G" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 1997

Date of mailing of the international search report

24.02.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Luyten, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. J. Application No

PCT/FR 96/01754

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | <p>WO,A;93 02655 (L'ORÉAL) 18 February 1993 see page 22 - page 28; claims -----</p> | <p>1-27</p> |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Application No

PCT/FR 96/01754

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| FR-A-2312233 | 24-12-76 | LU-A- 72592 | 10-02-77 |
| | | AT-B- 359649 | 25-11-80 |
| | | AU-B- 501671 | 28-06-79 |
| | | AU-A- 1430476 | 01-12-77 |
| | | BE-A- 842259 | 26-11-76 |
| | | CA-A- 1083045 | 05-08-80 |
| | | CH-A- 614121 | 15-11-79 |
| | | DE-A- 2623692 | 09-12-76 |
| | | GB-A- 1511964 | 24-05-78 |
| | | JP-A- 51144742 | 13-12-76 |
| | | JP-B- 61045605 | 08-10-86 |
| | | NL-A- 7605561 | 30-11-76 |
| | | US-A- 4047888 | 13-09-77 |
| | | | |
| FR-A-2323435 | 08-04-77 | GB-A- 1551829 | 05-09-79 |
| | | AU-A- 1722376 | 02-03-78 |
| | | BE-A- 845953 | 08-03-77 |
| | | DE-A- 2641550 | 24-03-77 |
| | | JP-A- 52036584 | 19-03-77 |
| | | NL-A- 7610186 | 17-03-77 |
| WO-A-9413253 | 23-06-94 | JP-A- 6227955 | 16-08-94 |
| | | EP-A- 0634161 | 18-01-95 |
| | | US-A- 5597386 | 28-01-97 |
| EP-A-379409 | 25-07-90 | LU-A- 87429 | 24-07-90 |
| | | CA-A- 2007957 | 17-07-90 |
| | | DE-D- 69003258 | 21-10-93 |
| | | DE-T- 69003258 | 13-01-94 |
| | | ES-T- 2060077 | 16-11-94 |
| | | JP-A- 2232264 | 14-09-90 |
| US-A-3630654 | 28-12-71 | NONE | |
| WO-A-9302655 | 18-02-93 | FR-A- 2679771 | 05-02-93 |
| | | CA-A- 2114839 | 18-02-93 |
| | | DE-D- 69209650 | 09-05-96 |
| | | DE-T- 69209650 | 29-08-96 |
| | | EP-A- 0597022 | 18-05-94 |
| | | ES-T- 2086762 | 01-07-96 |

Information on patent family members

PCT/FR 96/01754

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar. ternationale No

PCT/FR 96/01754

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/13 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| A | FR,A,2 312 233 (L'ORAAL) 24 Décembre 1976 voir page 13 - page 15; revendications | 1-27 |
| A | FR,A,2 323 435 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 8 Avril 1977 voir le document en entier | 1-27 |
| A | WO,A,94 13253 (KANEBO,LTD.) 23 Juin 1994 *Résumé* | 1 |
| A | EP,A,0 379 409 (L'ORAAL) 25 Juillet 1990 voir page 17 - page 20; revendications | 1-27 |
| A | US,A,3 630 654 (NORMAN ALLEN ROSENTHAL) 28 Décembre 1971 voir colonne 8 - colonne 10; revendications | 1-27 |
| -/-- | | |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 Février 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24.02.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Luyten, H

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|------------|--|-------------------------------|
| A | WO,A,93 02655 (L'ORÉAL) 18 Février 1993 voir page 22 - page 28; revendications ----- | 1-27 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demar internationale No

PCT/FR 96/01754

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| FR-A-2312233 | 24-12-76 | LU-A- 72592 | 10-02-77 |
| | | AT-B- 359649 | 25-11-80 |
| | | AU-B- 501671 | 28-06-79 |
| | | AU-A- 1430476 | 01-12-77 |
| | | BE-A- 842259 | 26-11-76 |
| | | CA-A- 1083045 | 05-08-80 |
| | | CH-A- 614121 | 15-11-79 |
| | | DE-A- 2623692 | 09-12-76 |
| | | GB-A- 1511964 | 24-05-78 |
| | | JP-A- 51144742 | 13-12-76 |
| | | JP-B- 61045605 | 08-10-86 |
| | | NL-A- 7605561 | 30-11-76 |
| | | US-A- 4047888 | 13-09-77 |
| FR-A-2323435 | 08-04-77 | GB-A- 1551829 | 05-09-79 |
| | | AU-A- 1722376 | 02-03-78 |
| | | BE-A- 845953 | 08-03-77 |
| | | DE-A- 2641550 | 24-03-77 |
| | | JP-A- 52036584 | 19-03-77 |
| | | NL-A- 7610186 | 17-03-77 |
| WO-A-9413253 | 23-06-94 | JP-A- 6227955 | 16-08-94 |
| | | EP-A- 0634161 | 18-01-95 |
| | | US-A- 5597386 | 28-01-97 |
| EP-A-379409 | 25-07-90 | LU-A- 87429 | 24-07-90 |
| | | CA-A- 2007957 | 17-07-90 |
| | | DE-D- 69003258 | 21-10-93 |
| | | DE-T- 69003258 | 13-01-94 |
| | | ES-T- 2060077 | 16-11-94 |
| | | JP-A- 2232264 | 14-09-90 |
| US-A-3630654 | 28-12-71 | AUCUN | |
| WO-A-9302655 | 18-02-93 | FR-A- 2679771 | 05-02-93 |
| | | CA-A- 2114839 | 18-02-93 |
| | | DE-D- 69209650 | 09-05-96 |
| | | DE-T- 69209650 | 29-08-96 |
| | | EP-A- 0597022 | 18-05-94 |
| | | ES-T- 2086762 | 01-07-96 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 96/01754

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO-A-9302655 | | JP-T- 6509573 | 27-10-94 |
| ----- | | | |